

Verfahren zur Herstellung von Polymeren

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die (Meth)acrylatsalzeinheiten enthalten, in wässrigem Medium.

Die Herstellung von Natriumacrylat ist bekannt. So mischt man beispielsweise gemäß der Lehre der GB-C 1,073,856 eine Lösung von Natronlauge in Methanol mit einer Lösung von Acrylsäure in Methanol bei Temperaturen in dem Bereich von 5 bis 50°C. Vorzugsweise fügt man die Lösung der Natronlauge in Methanol zur Acrylsäurelösung. Das dabei entstehende Natriumacrylat fällt aus der Lösung aus und kann zentrifugiert bzw. abfiltriert werden. Das feste Natriumacrylat kann getrocknet werden, wobei man vorzugsweise eine Temperatur von unterhalb 40°C einstellt.

15 Aus der EP-B 372 706 ist die Herstellung von Salzen der Acrylsäure durch Neutralisation von Acrylsäure mit einer basischen Verbindung in wässrigem Medium bekannt, wobei man Acrylsäure und basische Verbindung zu Wasser zusetzt und den Neutralisationsgrad der Acrylsäure zunächst auf 75 bis 100 Mol-% einstellt, dann den Neutralisationsgrad durch weitere Zugabe der basischen Verbindung auf 100,1 bis 110 Mol-% erhöht, das Reaktionsgemisch 1 Minute bis 120 Minuten bei diesem Neutralisationsgrad belässt und anschließend soviel Acrylsäure zugibt, dass der Neutralisationsgrad der Acrylsäure 20 bis 100 Mol-% beträgt. Die so erhältlichen wässrigen Lösungen von teilweise oder vollständig neutralisierter Acrylsäure werden in Gegenwart von Vernetzern zur Herstellung von vernetzten Polyacrylaten eingesetzt, die einen geringeren Restmonomerengehalt als diejenigen Polymeren haben, die durch Polymerisation von Acrylaten erhältlich sind, die nicht mit einem Überschuss an Neutralisationsmittel behandelt wurden.

30 In DE 102 34 772 wird ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbern beschrieben. Hierbei wird aus festem Na-Acrylat eine nicht übersättigte Lösung hergestellt. Offenbar sind auch Aufschwämungen von Natriumacrylat in Wasser.

Um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden bzw. zurückzudrängen, enthält die handelsübliche Acrylsäure in aller Regel mindestens einen Stabilisator. Polymerisiert man eine stabilisatorhaltige Acrylsäure, so erhält man beispielsweise bei der Herstellung von superabsorbierenden Polymeren nach dem aus der obengenannten Literaturstelle bekannten Verfahren gefärbte Produkte. Um farblose Superabsorber herzustellen, ist es erforderlich, eine stabilisatorhaltige Acrylsäure zunächst zu destillieren oder den Stabilisator durch Absorption z.B. an Aktivkohle, aus der Acrylsäure zu entfernen und die Acrylsäure möglichst umgehend zu polymerisieren. Die bisher angewandten Verfahren zur Herstellung von vernetzten superabsorbierenden Polyacrylaten zeichnen

sich besonders dadurch aus, dass ungesättigte Lösungen von Natriumacrylat eingesetzt werden wodurch die Raum-Zeit-Ausbeute nicht maximiert wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Polymerisationsverfahren 5 zur Verfügung zu stellen, welches die Raum-Zeit-Ausbeute durch Einsatz einer hochkonzentrierten Monomerenlösung verbessert und auf diesem Weg qualitativ hochwertige Polymere kostengünstig zur Verfügung zu stellen.

Überraschend wurde nun gefunden, dass Polymere, die durch Polymerisation übersättigter (Meth)acrylatsalzlösungen erhalten werden, eine sehr gute Produktqualität mit 10 hoher Raum-Zeit-Ausbeute vereinen können.

Im Folgenden wird die Erfindung am Beispiel von Natriumacrylat für alle erfindungsgemäß (Meth)acrylatsalze beispielhaft erläutert. Anstelle von Natriumacrylat können 15 auch die anderen erfindungsgemäß (Meth)acrylatsalze oder Mischungen von (Meth)acrylatsalzen verwendet werden. Anstelle von Acrylsäure entsprechend Methacrylsäure oder Gemische aus Methacrylsäure und Acrylsäure.

Polymere die nach der erfindungsgemäß Methode hergestellt werden können sind 20 insbesondere Flockungsmittel und Superabsorber. Superabsorber sind bevorzugt. Unter Superabsorber werden Polymere verstanden die bei einem Druck von 5 g/cm² mindestens 10 g Wasser pro g Polymer absorbieren können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von 25 Polymeren, die Natriumacrylateinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von Natriumacrylat und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, wenn man eine übersättigte wässrige Lösung von Natriumacrylat einsetzt, die durch Lösen von festem Natriumacrylat in einem wässrigen Medium und anschließendem Abkühlen erhältlich ist oder die durch Neutralisation einer ausreichend hoch konzentrierten Acrylsäurelösung vor der Polymerisation erhältlich ist. Diese übersättigte Lösung kann falls gewünscht auch stabilisiert werden, z. B. durch Zusatz entsprechender Polymere. Aus der übersättigten Lösung kann Natriumacrylat teilweise auch wieder ausgefällt werden.

35 Unter einer übersättigten Lösung wird der metastabile Zustand verstanden, in dem sich mehr Salz der Acrylsäure in Lösung befindet, als in einer vollständig gesättigten Lösung des Salzes im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht. Unter übersättigter Lösung wird bevorzugt eine Lösung verstanden, die mehr als das 1,01-fache, bevorzugt mehr als 1,03-fache, mehr bevorzugt mehr als 1,05-fache, besonders bevorzugt mehr als 40 1,07-fache insbesondere mehr als 1,1-fache oder sogar mehr als 1,2-fache an Salz im Vergleich zur thermodynamisch stabilen Lösung enthält.

Natriumacrylat in fester Form ist zwar in der Literatur beschrieben, wurde jedoch bisher nicht zur Herstellung von Polymeren verwendet. Um Natriumacrylateinheiten enthaltende Polymere herzustellen, ging man bisher immer von wässrigen Natriumacrylatlösungen aus, die - meistens unmittelbar vor der Polymerisation – durch Neutralisieren

5 von reiner Acrylsäure oder von stabilisatorhaltiger Acrylsäure mit wässriger Natronlauge hergestellt wurde. Da reine Acrylsäure nicht beständig ist, war es erforderlich, sie direkt nach der Destillation bzw. nach einer fraktionierten Kristallisation mit wässriger Natronlauge zu neutralisieren. Das feste Natriumacrylat ist ausreichend beständig, so dass es ohne Stabilisierung gegen Polymerisation längere Zeit gelagert und transportiert werden kann. Für Lagerung und Transport von Natriumacrylat sollten die Temperaturen 40°C nicht übersteigen. Sie liegen meistens in dem Bereich von beispielsweise 5 bis 35°C, insbesondere 10 bis 20°C.

Das feste Natriumacrylat hat beispielsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von

15 45 µm bis 2000 µm, vorzugsweise 45 µm bis 500 µm. Vorzugsweise geht man zur Herstellung der wässrigen Monomerlösungen von wasserfreiem Natriumacrylat aus. Das feste, pulverförmige Natriumacrylat, das hygroskopisch ist, kann jedoch auch beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-% Wasser enthalten. Beim Erhitzen von festem Natriumacrylat tritt bis zu einer Temperatur von 250°C praktisch keine Veränderung des festen Salzes ein, es zersetzt sich vielmehr erst oberhalb dieser Temperatur beim Schmelzen.

Das feste Natriumacrylat ist sehr leicht in Wasser löslich. Man kann daraus wässrige Monomerlösungen oder wässrige Dispersionen bereiten, die beispielsweise 5 bis 75,

25 vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% Natriumacrylat enthalten. Oberhalb einer Konzentration von mehr als 45 Gew.% Natriumacrylat liegen Dispersionen von Natriumacrylat vor. Diese Lösungen bzw. Dispersionen können direkt polymerisiert werden. Bei der Polymerisation der wässrigen Natriumacrylatdispersionen reagiert zunächst das in Wasser gelöste Natriumacrylat, das dispergierte Natriumacrylat löst sich im Verlauf der Polymerisation. Man kann jedoch auch gegebenenfalls Acrylsäure zu diesen Lösungen geben, so dass man eine partiell neutralisierte Acrylsäure mit einem Neutralisationsgrad von beispielsweise 10 bis 95 Mol.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Mol.-% und insbesondere 60 bis 80 Mol.-% erhält.

35 Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren Acrylsäure mit Natronlauge, Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat zu einer übersättigten wässrigen Lösung von Natriumacrylat und Acrylsäure neutralisiert, wobei das Natriumacrylat teilweise ausgefällt wird. Werden andere Salze oder Salzgemische eingesetzt werden Basen mit entsprechend anderen Kationen eingesetzt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird dabei zunächst wässrige Acrylsäure mit Natronlauge zu einer mindestens 30 Gew.%igen und höchstens 45 Gew.%igen Lösung von 100 mol% neutralisiertem Natriumacrylat vermischt. Ganz besonders bevorzugt werden höchstens 40 Gew.%ige wässrige Natriumacrylatlösungen

5 mit einem Neutralisationsgrad von 100 mol% hergestellt. Diese Natriumacrylatlösungen werden während oder nach der Neutralisation mittels eines Wärmetauschers gekühlt, um die Neutralisationswärme ganz oder teilweise abzuführen. Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur dieser Natriumacrylatlösung nach der Neutralisation und dem wenigstens teilweise Abführen der Reaktionswärme höchstens 50 °C, mehr bevorzugt

10 höchstens 40 °C, besonders bevorzugt höchstens 20 °C, und üblicherweise mehr als 0 °C.

Zu der so erhaltenen Lösung wird dann im Überschuss noch Natriumhydroxidlösung hinzugefügt, so dass eine zu mehr als 100 mol% neutralisierte Natriumacrylatlösung

15 entsteht, bei der im erfindungsgemäßen Verfahren keine Ausfällung auftritt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung kann im erfindungsgemäßen Verfahren auch von Anfang an dieser Überschuss an Natriumhydroxidlösung eingesetzt werden und man führt die von Anfang an überneutralisierte Lösung durch den

20 Wärmeaustauscher.

Weiterhin ist es möglich die Zugabe des Natriumhydroxidüberschusses teilweise vor dem Wärmeaustauscher und teilweise danach auszuführen.

25 In einer weiteren Variante neutralisiert man die Acrylsäurelösung nur zu mindestens 80 mol%, bevorzugt zu mindestens 90 mol% und am meisten bevorzugt zu mehr als 95 mol% und fügt dann nach wenigstens teilweisem Entfernen der Neutralisationswärme, was beispielsweise mit einem Rohrbündel- oder Plattenwärmetauscher oder auf einem anderen Weg geschehen kann, den erfindungsgemäß notwendigen Überschuss an Natriumhydroxidlösung hinzu.

30

In allen Ausführungsformen führt man so viel Natriumhydroxidlösung hinzu, dass stets eine zu mehr als 100 mol% neutralisierte Natriumacrylatlösung entsteht, wobei sich der Überschuss danach richtet welchen Feststoffgehalt und Neutralisationsgrad die zur

35 Polymerisation kommende Monomerlösung aufweisen soll. Unter Feststoffgehalt wird der summarische Gewichtsanteil an neutralisierten und nicht neutralisierten Monomeren der in der zur Polymerisation kommenden Monomerlösung verstanden.

Das einzusetzende Natriumhydroxid liegt üblicherweise als mindestens 25 Gew.%ige wässrige Lösung vor, bevorzugt wird jedoch 50 Gew.%ige wässrige Lösung eingesetzt.

40

Es kann aber auch Natriumhydroxid mit einem Gehalt von mehr als 50 Gew.%, z.B. als ca. 70 Gew.%ige wachsartige Masse oder als 100%iger Feststoff eingesetzt werden.

Bevorzugt ist aber der Einsatz einer pumpbaren und möglichst hochkonzentrierten

5 Form des Natriumhydroxids, gegebenenfalls zur Schmelzpunkterniedrigung im Gemisch mit Kaliumhydroxid oder anderen Substanzen, in allen kontinuierlichen Verfahrensschritten.

Zu der so erhaltenen Lösung wird dann saures Monomer, bevorzugt Acrylsäure, gegebenenfalls im Überschuss hinzugefügt, wobei der Neutralisationsgrad der entstehenden Lösung auf 10 bis 100 mol%, bevorzugt bis 95 mol%, mehr bevorzugt 40 bis 90 mol%, insbesondere bevorzugt 60 bis 80 mol%, und am meisten bevorzugt 65 bis 78 mol% eingestellt wird. Die hierbei entstehende Neutralisationswärme und Kristallisationswärme des nur langsam ausfallenden Natriumacrylats wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nur wenig oder gar nicht abgeführt. In einer weiteren Ausführungsform kann diese Wärme ganz oder teilweise beispielsweise durch Zugabe von Trockeneis abgeführt werden.

Wenn das saure Monomer Acrylsäure oder Methacrylsäure ist, dann wird dieses als 20 mindestens 70 Gew.%ige wässrige Lösung, bevorzugt mindestens 85 Gew.%ige wässrige Lösung, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.%ige wässrige Lösung und am meisten bevorzugt als mindestens 99,3 Gew.%ige wässrige Lösung und üblicherweise höchstens als 100 Gew.%ige Reinsubstanz eingesetzt.

25 Wenn das saure Monomer Acrylsäure oder Methacrylsäure ist, dann beträgt der Anteil an Dimeren im erfindungsgemäßen Verfahren höchstens 2000 ppm, bevorzugt weniger als 1200 ppm, mehr bevorzugt weniger als 900 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 600 ppm - jeweils bezogen auf das gesamte eingesetzte saure Monomer.

30 Weiterhin ist im erfindungsgemäßen Verfahren das saure Monomere vor der Neutralisation mittels eines Inhibitors stabilisiert. Bevorzugt ist der eingesetzte Inhibitor ein Halbether des Hydrochinons, besonders bevorzugt sind Hydrochinonmonomethylether sowie Tocopherol. Die Menge des eingesetzten Stabilisators bezogen auf das gesamte eingesetzte saure Monomere beträgt höchstens 150 ppm, bevorzugt höchstens 100 ppm, mehr bevorzugt höchstens 60 ppm, noch mehr bevorzugt höchstens 40 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 20 ppm.

Zu der so erhaltenen Monomerlösung fügt man dann noch den Vernetzer und die notwendigen Initiatoren hinzu. Der Vernetzer kann, sofern er chemisch ausreichend stabil ist, jedoch auch zusammen mit der Acrylsäure im letzten Herstellungsschritt der übersättigten Lösung hinzugefügt werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird die Herstellung dieser übersättigten Monomerlösung in jedem Schritt kontinuierlich durchgeführt und die Lösung wird dann vorzugsweise noch vor der vollständigen Ausfällung des Natriumacrylats vorzugsweise auf einem Band, besonders bevorzugt in einem kontinuierlichen Kneter oder

5 beispielsweise in einem Sprühpolymerisationsverfahren polymerisiert.

In einer weiteren Ausführung der Erfindung wird der erste Schritt, die Herstellung der überneutralisierten Natriumacrylatlösung, in einem Batchreaktor durchgeführt. Der zweite Schritt, die Einstellung des endgültigen Neutralisationsgrades und Feststoffgehaltes durch Zugabe von Acrylsäure wird dann kontinuierlich durchgeführt, wobei ein oder mehrere Batchreaktoren im Verfahren verwendet werden können, um den ersten Schritt auszuführen. Bevorzugt ist auch hier ein kontinuierliches Polymerisationsverfahren nachgeschaltet und die Reaktionslösung wird noch vor vollständiger Fällung des Natriumacrylats diesem zugeführt.

15 Ein besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Abführung eines großen Teils oder bevorzugt der gesamten Neutralisationswärme bei der Herstellung der überneutralisierten Natriumacrylatlösung, da hohe Starttemperaturen in der nachfolgenden Polymerisation die Produktqualität deutlich verschlechtern. Vorzugsweise wird die überneutralisierte Natriumacrylatlösung im ersten Schritt zu mehr als 105 mol%, mehr bevorzugt zu mehr als 110 mol% und besonders bevorzugt zu mehr als 120 mol% neutralisiert. Die Temperatur der ersten Methacrylatesalzlösung wird auf unter 40°C, bevorzugt unter 35°C, mehr bevorzugt unter 30°C, besonders bevorzugt unter 25°C, insbesondere unter 20°C eingestellt. Erst durch die Zugabe des zusätzlichen sauren Monomeren im zweiten, kontinuierlichen Schritt kommt es beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Übersättigung, wobei ein wesentlicher Grundzug des Verfahrens darin besteht, dass die so erhaltene übersättigte Lösung von Natriumacrylat ohne wesentliche Verzögerung und noch vor vollständiger Ausfällung des Natriumacrylats einem kontinuierlichen Polymerisationsreaktor zugeführt wird. Dadurch kann eine Phasenseparation sowie eine Verstopfung der Zuführleitungen vermieden werden. Die entstehende Neutralisationswärme wird im allgemeinen nicht vollständig, bevorzugt nur teilweise (im Allgemeinen weniger als 50%, bevorzugt weniger als 25%, insbesondere weniger als 10%), insbesondere nicht durch aktive Kühlung entfernt. Die Zuführung dieser übersättigten Lösung in den Polymerisationsreaktor erfolgt unverzüglich nach

20 Herstellung durch kontinuierliches Mischen. Die Verweilzeit in der Zuführung vom Mischer in den Polymerisationsreaktor beträgt weniger als 10 Minuten, bevorzugt weniger als 5 Minuten, mehr bevorzugt weniger als 3 Minuten, und am meisten bevorzugt weniger als 1 Minute.

25

30

35

40 In einer weiteren Ausführung der Erfindung werden alle Schritte einzeln nacheinander im Batchreaktor ausgeführt, wobei Knetreaktoren mit ein, zwei oder mehreren Wellen

oder anderen Rührorganen bevorzugt sind. In diesem Fall kann die Wärme ganz oder teilweise auch über eine Kühlung der Reaktorwände abgeführt werden.

In einer weiteren Ausführung der Erfindung wird der erste Schritt, die Herstellung der

- 5 90 bis 100 mol% neutralisierten Monomerlösung in einem Rührkessel mit Wärmetauscher durchgeführt und die erhaltene Lösung wird in einen gerührten Batchreaktor überführt, wobei Knetreaktoren mit ein, zwei oder mehreren Wellen oder anderen Rührorganen bevorzugt sind. Im Batchreaktor wird dann der Schritt zwei, die Zugabe der Acrylsäurelösung und der anderen Komponenten durchgeführt. Auch in diesem Fall
- 10 kann die Wärme ganz oder teilweise über eine Kühlung der Reaktorwände abgeführt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführung wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einem kontinuierlichen Kneterverfahren - wie in der WO 01/38402 und der

- 15 WO 02/32964 beschrieben- bei denen das Gel frühzeitig zerrissen wird und ein großer Teil der Polymerisationswärme über Wasserverdampfung abgeführt werden kann, gekoppelt. Weiterhin kann die so hergestellte Lösung bevorzugt in einem Sprühpolymerisationsverfahren eingesetzt werden.
- 20 Die so erhaltenen übersättigten wässrigen Monomerlösungen bzw. Ausfällungen von Natriumacrylat können gegebenenfalls weitere andere Monomere enthalten. Dies können wasserlösliche Comonomere sein, wie z.B. Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Alkalimetall- und Ammoniumsalze sowie Amide der genannten Säuren, Hydroxalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, N-Vinylformamid und Diallyldimethylammoniumchlorid. Die erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Monomerlösungen von Natriumacrylat können auch mit wasserunlöslichen Monomeren wie Styrol und/oder (Meth)acrylsäureestern von einwertigen Alkoholen, z.B. n-, tert.- oder Iso-butylacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Vinylestern wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, copolymerisiert werden. Hierbei erhält
- 25 man wässrige Dispersionen oder – je nach Menge der bei der Copolymerisation eingesetzten wasserlöslichen Monomeren – wässrige Polymerlösungen von hydrophob modifizierten Polymeren.
- 30
- 35 In der bevorzugten Verfahrensvariante setzt man der Acrylatlösung vor der Polymerisation noch saure Comonomere wie z.B. Acrylsäure zu.

Das feste Natriumacrylat kann erfindungsgemäß auch ganz oder teilweise durch ein anderes festes wasserlösliches Salz ersetzt werden, z.B. durch Ammonium- oder andere Alkalosalze wie insbesondere Kaliumacrylat oder durch Erdalkalimetallacrylate wie

- 40 insbesondere Magnesium-, Calcium-, Strontium oder Bariumacrylat. Weiterhin können Zink- oder Aluminiumacrylat eingesetzt werden. Auch Mischungen der in Betracht

kommenden festen Alkalimetall- und Erdalkalimetallacrylate können polymerisiert werden. Die übersättigten Lösungen dieser Salze enthalten entsprechend ihrer Löslichkeit zum Teil auch höhere Konzentrationen an Acrylat. Die hier beschriebene Erfindung wird am Beispiel Natriumacrylat im Detail erläutert, kann aber vom Fachmann entsprechend auf andere Salze des Acrylats übertragen werden. Die Erfindung kann entsprechend auch bei Salzen des Methacrylats oder Gemischen aus Acrylaten und Methacrylaten eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Acrylaten und Acrylsäure.

5 Bei den Salzen sind Ammonium- und Alkalosalze bevorzugt, besonders Natrium und Kaliumsalze, insbesondere Natriumsalze.

10

Die erfindungsgemäß einzusetzenden übersättigten wässrigen Monomerlösungen oder Dispersionen von Natriumacrylat und gegebenenfalls Acrylsäure werden vorzugsweise zur Herstellung von wasserunlöslichen, vernetzten, gel förmigen Polymerisaten verwendet. Solche Polymeren werden erhalten, indem man die erfindungsgemäß einzusetzenden übersättigten wässrigen Lösungen von Natriumacrylat in Gegenwart von

15 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren polymerisiert. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacrylamid, Diacrylate oder Dimethacrylate von Polyalkylenglykolen mit Molmassen von 100 bis 1500, Trimethyl-

20 lolpropantrimethacrylat, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder mit Methacrylsäure veresterte Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan oder Glycerin mit 1 bis 8 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, insbesondere die vollständig mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterten Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan oder Glycerin mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe, Sorbitoltriallylether, Pentaerythritoltriallylether,

25 Polyethylenglykoldiallylether, Triallylamin oder Tetraallylammoniumchlorid. Verfahren zur Herstellung der gel förmigen, vernetzen Polymeren sind beispielsweise aus der zum Stand der Technik genannten EP-B 372 706, Seiten 6 und 7 sowie der WO 99/42494, Seiten 4 bis 8 sowie der WO 01/38402 bekannt. Man erhält teilchenförmige Hydrogele,

30 die einen mittleren Teilchendurchmesser von beispielsweise 45 bis 1000 µm, vorzugsweise 150 bis 850 µm, besonders bevorzugt <700 µm haben.

Um teilchenförmige Hydrogele mit einer hohen Gelfestigkeit herzustellen, unterwirft man die teilchenförmigen Hydrogele einer Oberflächennachvernetzung. Beispiele für geeignete Oberflächennachvernetzungsmittel sind mehrwertige Alkohole, vgl.

35 US-A-4 666 983, sowie 2-Oxazolidinone, vgl. WO 99/42494. Die Nachvernetzung von teilchenförmigen Hydrogelen ist in den genannten Literaturstellen ausführlich beschrieben. Üblicherweise besprüht man die teilchenförmigen Hydrogele mit einer Lösung mindestens eines Vernetzers in einem inerten Lösemittel wie Wasser oder Gemischen von Wasser mit einem einwertigen oder mehrwertigen Alkohol. Zur Oberflächennachvernetzung erhitzt man die mit einer Lösung des Vernetzers behandelten Hydrogelteil-

40

chen auf eine Temperatur in dem Bereich von 50 bis 250°C, vorzugsweise 115 bis 190°C.

Erfindungsgemäß wird festes Natriumacrylat oder durch übersättigende Neutralisation

- 5 teilweise gefälltes Natriumacrylat zur Herstellung der übersättigten wässrigen Monomerlösungen verwendet. Dies führt zu hochkonzentrierten Reaktionsgemischen, die gegenüber den bekannten Verfahren eine gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute durch den stark erhöhten Feststoffgehalt ermöglichen. Die erfundungsgemäßen Reaktionsgemische stellen übersättigte, gegebenenfalls stabilisierte, Lösungen oder Ausfällungen,
- 10 Aufschlammungen oder Dispersionen von Natriumacrylat, entstanden aus übersättigten Lösungen von Natriumacrylat, in wässriger Acrylsäure dar.

Die erfundungsgemäßen übersättigten Lösungen von Natriumacrylat sind in jedem bekannten Polymerisationsverfahren verwendbar. Beispielsweise können sie bevorzugt in

- 15 Kneterverfahren oder Bandverfahren eingesetzt werden. Weiterhin können sie in dünnen Schichten auf Walzen oder Bändern polymerisiert werden, oder aber sie werden versprüht und als Tröpfchen in der Gasphase polymerisiert.

Die Salze der Acrylsäure sind in festem Zustand als auch in wässriger Lösung stabil,

- 20 so dass bei der Lagerung der festen Salze bzw. von wässrigen Lösungen der Salze keine Diacrylsäure gebildet wird. Polymere, die aus diesem Monomeren hergestellt werden, können ohne Erhöhung des Restgehaltes an Acrylsäure im Polymeren auf höhere Temperaturen erhitzt werden, z.B. auf 190 bis 210°C. Wird dagegen bei der Polymerisation Acrylsäure eingesetzt, die Diacrylsäure enthält, so beobachtet man
- 25 beim Erhitzen von Polymeren, die aus diesen Monomeren hergestellt wurden, eine Rückspaltung der einpolymerisierten Diacrylsäure unter Freisetzung von Acrylsäure. Daher haben solche Polymere nach einer thermischen Beanspruchung einen höheren Restmonomergehalt als vorher. Natriumacrylat braucht außerdem nicht durch Zusatz von Inhibitoren gegen vorzeitige Polymerisation stabilisiert zu werden.

30

So erhält man beispielsweise nach der Oberflächenvernetzung teilchenförmige Hydrogele mit einer Farbzahl nach DIN 5033 L ≥ 90 sowie Farbzahl b < 10 , vorzugsweise ist L ≥ 93 und b < 8 .

- 35 Die Werte für die SFC (Saline Flow Conductivity) der an der Oberfläche nachvernetzten Teilchen betragen beispielsweise > 25 , bevorzugt > 60 und insbesondere > 100 .

Der Gehalt an restlicher Acrylsäure in den teilchenförmigen Hydrogelen, die einer Oberflächennachvernetzung unterworfen wurden, liegt beispielsweise < 500 ppm, vorzugsweise < 300 ppm.

40

Diese Teilchen haben eine CRC (Centrifuge Retention Capacity) von 20 bis 40 g/g und weisen einen Gehalt an 16h-Extrahierbaren Bestandteilen von unter 20 Gew.%, bevorzugt unter 15 Gew.%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.% und am meisten bevorzugt unter 7,5 Gew.% nach Oberflächennachvernetzung auf.

5

Meßmethoden

Die Bestimmung der 16 h-Extrahierbaren wurde gemäß ISO/DIS 17190-10 durchgeführt. SFC (Saline Flow Conductivity) wurde nach der in der US 5,599,335 angegebenen Testmethode bestimmt.

CRC (Centrifuge Retention Capacity) und AUL (Absorption under Load) wurden nach der auf den Seiten 8 und 9 der WO 99/42494 gegebenen Vorschrift ermittelt.

15 Die Farbzahlen wurden nach DIN 5033 ermittelt (siehe auch Richard S. Hunter, The Measurement of Appearance, Wiley NY 1975). Verwendet wurde ein Hunterlab LS 5100 Colorimeter.

Beispiel 1

20

In einem gut gerührten Laborreaktor mit Kühlmantel werden 254 g deionisiertes Wasser und 339,2 g 50 Gew.-%-ige Natriumhydroxidlösung vorgelegt. Dann werden langsam und unter guter Kühlung 406,8 g Acrylsäure zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40°C ansteigen darf. Es kommt zu einer teilweisen Ausfällung von feinteiligem Natriumacrylat welches zur Oberfläche aufschwimmt. Nach Beendigung der Laugezugabe wird auf 20°C gekühlt und es werden noch 0,407 g 15-fach ethoxyliertes Trimethylopropantriacrylat (SR 9035, Fa. Sartomer) zugegeben.

30 100 g dieser Reaktionslösung gibt man in eine kleine Wanne aus rostfreiem Stahl, so dass die Schichtdicke ca. 1 cm beträgt. Man fügt noch 0,10 g Kaliumpersulfat - gelöst in sehr wenig Wasser - hinzu, röhrt kurz um und stellt die Wanne auf eine Heizplatte, deren Oberflächentemperatur ca. 120°C beträgt.

35 Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion lebhaft und unter Wasserverdampfung, wobei das ausgefallene feste Natriumacrylat langsam und vollständig in Lösung geht und mit einpolymerisiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die harte Masse in grobe, ca. 1 cm große Stücke gebrochen oder mit einer Schere zerschnitten und bei 140°C im Umluftschränk ca. 3 h getrocknet. Vor und nach der Trocknung wird zurückgewogen, der Feststoffgehalt der gebrochenen Masse beträgt nach der Polymerisation ca. 68
40 Gew.%.

Das getrocknete Polymer wird gemahlen und bei 150 – 850 Mikrometer abgesiebt. Es weist folgende Eigenschaften auf:

CRC = 38 g/g, AUL 0.3 psi = 10 g/g, Extrahierbare 3h = 16 Gew.%

5

20 g des pulverisierten Polymers wird nun mit einer Lösung von 0,02 g Ethylen-glycoldiglycidylether in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 150°C auf einem Uhrglas im Umluftschränk getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

10

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

CRC = 36 g/g, AUL 0.3 psi = 34 g/g, AUL 0.7 psi = 21 g/g,

Extrahierbare 3h = 8 Gew.%

15

Beispiel 2

In einem gut gerührten Laborreaktor mit Kühlmantel werden 254 g deionisiertes Wasser und 406,8 g Acrylsäure vorgelegt. Dann werden langsam und unter guter Kühlung

20

339,2 g 50 Gew.%ige Natriumhydroxidlösung zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40°C ansteigen darf. Es kommt zu einer teilweisen Ausfällung von feinteiligem Natriumacrylat welches zur Oberfläche aufschwimmt. Nach Beendigung der Laugezugabe wird auf 20°C gekühlt und es werden noch 0,814 g 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacrylat (SR 9035, Fa. Sartomer) zugegeben.

25

100 g dieser Reaktionslösung gibt man in eine kleine Wanne aus rostfreiem Stahl, so dass die Schichtdicke ca. 1 cm beträgt. Man fügt noch 0,10 g Kaliumpersulfat – gelöst in sehr wenig Wasser – hinzu, röhrt kurz um und stellt die Wanne auf eine Heizplatte, deren Oberflächentemperatur ca. 120°C beträgt.

30

Nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion lebhaft und unter Wasserverdampfung, wobei das ausgefallene feste Natriumacrylat langsam und vollständig in Lösung geht und mit einpolymerisiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die harte Masse in grobe, maximal 1 cm große Stücke gebrochen oder mit einer Schere zerschnitten und bei

35

140°C im Umluftschränk ca. 3 h getrocknet. Vor und nach der Trocknung wird zurückgewogen, der Feststoffgehalt der gebrochenen Masse beträgt nach der Polymerisation ca. 71 Gew.%.

Das getrocknete Polymer wird gemahlen und bei 150 – 850 Mikrometer abgesiebt. Es

40

weist folgende Eigenschaften auf:

CRC = 34 g/g, AUL 0.3 psi = 15 g/g, Extrahierbare 3h = 13 Gew.%

20 g des pulverisierten Polymers wird nun mit einer Lösung von 0,02 g Ethylen-glycoldiglycidylether und 0,01 g Sorbitanmonolaurat (Span 20) in 1,0 g Wasser unter

5 Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 150°C auf einem Uhrglas im Umluftschrank getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

10

CRC = 30 g/g, AUL 0.3 psi = 31 g/g, AUL 0.7 psi = 24 g/g,
Extrahierbare 3h = 6 Gew.%

Beispiel 3

15

In einem gut gerührten Laborreaktor mit Kühlmantel werden 316 g deionisiertes Wasser vorgelegt, darin werden dann 100 g festes Natriumacrylat gelöst und 330 g Acrylsäure hinzugefügt – die Temperatur wird hierbei zwischen 20 und 40°C über den Mantel gehalten. Dann werden langsam und unter guter Kühlung 254 g 50 Gew.%ige

20

Natriumhydroxidlösung zugetropft, wobei die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 40°C ansteigen darf. Es kommt zu einer teilweisen Ausfällung von feinteiligem Natriumacrylat welches zur Oberfläche aufschwimmt. Nach Beendigung der Laugezugegabe wird auf 20°C gekühlt und es werden noch 0,407 g 15-fach ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat (SR 9035, Fa. Sartomer) zugegeben.

25

100 g dieser Reaktionslösung gibt man in eine kleine Wanne aus rostfreiem Stahl, so dass die Schichtdicke ca. 1 cm beträgt. Man fügt noch 0,10 g Kaliumpersulfat – gelöst in sehr wenig Wasser – hinzu, röhrt kurz um und fügt dann eine winzige Spur Ascorbinsäure gelöst in wenig Wasser hinzu. Die Menge der Ascorbinsäure muss sehr klein

30

gehalten werden, typisch unter 0,01 Gew.% bezogen auf Monomer, da es ansonsten zu einem sehr heftigen Start der Reaktion kommt.

Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Reaktion lebhaft und unter Wasserverdampfung, wobei das ausgefallene feste Natriumacrylat langsam und vollständig in Lösung geht

35

und mit einpolymerisiert wird. Nach Beendigung der Reaktion wird die harte Masse in grobe, ca. 1 cm große Stücke gebrochen oder mit einer Schere zerschnitten und bei 140°C im Umluftschrank ca. 3 h getrocknet. Vor und nach der Trocknung wird zurückgewogen, der Feststoffgehalt der gebrochenen Masse beträgt nach der Polymerisation ca. 69 Gew.%.

40

Das getrocknete Polymer wird gemahlen und bei 150 – 850 Mikrometer abgesiebt. Es weist folgende Eigenschaften auf:

CRC = 37 g/g, AUL 0.3 psi = 10 g/g, Extrahierbare 3h = 14 Gew.%

5

20 g dieses pulverisierten Grundpolymers wird nun mit einer Lösung von 0,02 g Ethylenglycoldiglycidylether und 0,01 g Sorbitanmonococoat in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 150°C auf einem Uhrglas im Umlaufschrank getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

10

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

CRC = 35 g/g, AUL 0.3 psi = 33 g/g, AUL 0.7 psi = 20 g/g,

15

Extrahierbare 3h = 7 Gew.%

Beispiel 4

20

20 g des pulverisierten Grundpolymers aus Beispiel 3 wird mit einer Lösung von 0,03 g N-Hydroxyethyl-2-Oxazolidinon und 0,01 g Sorbitanmonococoat in 1,0 g Wasser unter Rühren besprüht und anschließend 1 h bei 175°C auf einem Uhrglas im Umlaufschrank getrocknet. Es wird dann nochmals über ein 850 Mikrometer-Sieb gesiebt, um Klumpen zu entfernen.

25

Das getrocknete Polymer weist nun folgende Eigenschaften auf:

CRC = 30 g/g, AUL 0.7 psi = 23 g/g, Extrahierbare 3h = 5 Gew.%.

Beispiel 5 - Herstellung Grundpolymer

30

In einen Lödige-Pflugscharkneter Typ VT 5R-MK (5 l Volumen) werden 2154,3 g einer 37,3 gew.%igen Natriumacrylatlösung (100 mol% neutralisiert) vorgelegt und dazu werden unter Rühren 109,2 g Natriumhydroxidlösung (50 Gew.%) zugefügt. Zu dieser Lösung werden 336,5 g Acrylsäure zügig und unter Rühren zugegeben. Dabei entsteht eine warme übersättigte Lösung des teilweise neutralisierten Natriumacrylats (hier 75 mol%), die beim Abkühlen oder Rühren langsam Natriumacrylatkristalle ausscheidet. Die Temperaturen der Natriumacrylatlösung, der Natriumhydroxidlösung und der Acrylsäure liegen zwischen 21 – 24 °C vor dem Mischen.

40

In diese Lösung werden 4,76 g des Vernetzers Trimethylolpropan-18 EO-Triacrylat zugemischt und unter Durchperlen von Stickstoff wird kurz inertisiert. Die Inertisierung

in diesen hochkonzentrierten Lösungen ist leicht möglich, da der Sauerstoff bereits größtenteils oder vollständig bei der vorangehenden Neutralisation entfernt wird (durch Verringerung der Löslichkeit beim Aufwärmen und durch in der Alkalilauge enthaltenes Carbonat). Gegebenfalls kann auf die Inertisierung auch vollständig verzichtet werden.

5

Dann wird die warme Lösung durch Zusatz (verdünnte wässrige Lösungen) von 2,67 g Natriumpersulfat gelöst in 10,66 g Wasser, 0,057 g Ascorbinsäure gelöst in 2,8 g Wasser sowie 0,048 g Wasserstoffperoxid gelöst in 2,33 g Wasser gestartet. Die Starttemperatur liegt bei den Beispielen 5 -18 der Tabelle 1 bei weniger als 40 °C.

10

Nach dem Start wird die Temperatur des Heizmantels der Reaktionstemperatur im Reaktor mittels Regelung nachgeführt. Nach Erreichen der Peaktemperatur wird dann noch 3 Minuten gerührt, und schliesslich das Produkt vor dem Austragen aus dem Reaktor auf unter 50 °C heruntergekühlt. Dazu wird die Kühlflüssigkeit im Mantel auf

15 -12 °C temperiert.

Das letztlich erhaltene krümelige Gel wird dann bei 160°C ca. 1,5 Stunden im Umlufttrockenschrank getrocknet.

20 Das getrocknete Grundpolymer wurde gemahlen und auf 300 bis 600 µm abgesiebt.

Die Eigenschaften des Grundpolymers (300 bis 600 µm) sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

25

Die weiteren Monomerlösungen der Beispiele in Tabelle 1 werden völlig analog dadurch erhalten, dass die entsprechenden Mengen an 37,3 Gew.%iger Natriumacrylatlösung (100 mol% neutralisiert) mit 50 Gew.% Natriumhydroxidlösung überneutralisiert werden und dann mit der entsprechenden Menge 100 Gew.%ige Acrylsäure zurückgestellt werden.

30

Erfindungsgemäße Beispiele für Grundpolymere mit verschiedenen Neutralisationsgraden und Feststoffgehalten wurden so analog Beispiel 1 hergestellt.

35

Die Daten aller so hergestellten Grundpolymere sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Nachvernetzung

Jeweils 20 g der Grundpolymere aus den Beispielen 7 bis 18 werden mit 0,10 Gew%

40 (bezogen auf eingesetztes Polymer) Ethylenglykoldiglycidylether gelöst in einem 1,2-Propandiol/Wasser-Gemisch (30:70 Gewichtsanteile) durch Aufsprühen unter Rühren

im Waring-Labormischer mit stumpfem Rührorgan benetzt, wobei insgesamt 5 Gew.% (bezogen auf eingesetztes Polymer) des 1,2-Propandiol/Wasser-Gemischs eingesetzt werden. Die feuchten Polymerteilchen werden dann auf einem Uhrglas bei 150 °C für eine Stunde im Umlufttrockenschrank vernetzt und schliesslich durch ein 850 µm-Sieb 5 zur Abtrennung von Klumpen gesiebt.

Die Daten dieser oberflächennachvernetzten Polymere sind ebenfalls in Tab 1 enthalten.

| Bei- spiel | Fest- stoff- gehalt | Neutrali- sations- grad | Vernetzer Typ | Ver- netzer Einsatz- menge Gew.% bez. auf AS | Natrium- persulfat Einsatz- menge Gew.% bez. auf AS | Ascorbin- säure Einsatz- menge Gew.% bez. auf AS | Wasserstoff- peroxid Einsatz- menge Gew.% bez. auf AS | CRC [g/g] | AUL 0.3psi 16h | Extra- hier- bare 16h | CIE-Farbzah- l | | | Oberflächen- nachvernetz- tes Polymer | AUL 0.7 psi |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|------------------|---|--|---|--|--------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|------|-----|---|-------------------|
| | | | | | | | | | | | CRC [g/g] | [%] | L* | a* | b* |
| 5 | 45,0% | 75% | TMP-18EO-TA | 0,50 | 0,28 | 0,006 | 0,005 | 31,3 | 23,6 | 6,2 | 87,6 | -0,6 | 5,0 | | |
| 6 | 45,0% | 75% | TMP-18EO-TA | 0,40 | 0,28 | 0,006 | 0,005 | 35,1 | 12,5 | 10,9 | 86,3 | -0,9 | 4,9 | | |
| 7 | 45,0% | 85% | Gly-3 EO-TA | 0,30 | 0,28 | 0,006 | 0,005 | 32,0 | 14,1 | 7,0 | 87,7 | -0,7 | 4,6 | 30,0 | 24,3 |
| 8 | 45,0% | 85% | Gly-3 EO-TA | 0,25 | 0,28 | 0,006 | 0,005 | 34,2 | 11,3 | 8,3 | 88,6 | -0,7 | 4,1 | 32,1 | 24,3 |
| 9 | 45,0% | 85% | Gly-3 EO-TA | 0,15 | 0,28 | 0,006 | 0,005 | 38,0 | 8,5 | 10,8 | 87,8 | -0,7 | 4,4 | 33,7 | 24,2 |
| 10 | 47,5% | 95% | Gly-3 EO-TA | 0,45 | 0,14 | 0,003 | ohne | 33,0 | 12,1 | 10,5 | 86,2 | -0,4 | 5,7 | 28,9 | 20,5 |
| 11 | 47,5% | 95% | Gly-3 EO-TA | 0,40 | 0,14 | 0,003 | ohne | 37,5 | 8,1 | 16,4 | 86,9 | -0,3 | 5,7 | 33,8 | 22,0 |
| 12 | 47,5% | 95% | Gly-3 EO-TA | 0,35 | 0,14 | 0,003 | ohne | 42,3 | 7,6 | 18,6 | 86,5 | -0,1 | 4,6 | 36,2 | 20,5 |
| 13 | 47,5% | 85% | Gly-3 EO-TA | 0,35 | 0,14 | 0,003 | ohne | 31,2 | 12,9 | 6,6 | 86,7 | -0,3 | 5,9 | 28,8 | 23,3 |
| 14 | 47,5% | 85% | Gly-3 EO-TA | 0,30 | 0,14 | 0,003 | ohne | 33,3 | 11,4 | 7,9 | 86,2 | -0,5 | 6,4 | 30,3 | 22,6 |
| 15 | 47,5% | 85% | Gly-3 EO-TA | 0,25 | 0,14 | 0,003 | ohne | 36,2 | 9,3 | 8,6 | 86,9 | -0,4 | 5,3 | 32,1 | 22,7 |
| 16 | 47,5% | 75% | Gly-3 EO-TA | 0,30 | 0,14 | 0,003 | ohne | 29,6 | 17,5 | 5,4 | 87,2 | -0,4 | 6,9 | 27,5 | 24,3 |
| 17 | 47,5% | 75% | Gly-3 EO-TA | 0,25 | 0,14 | 0,003 | ohne | 31,9 | 14,4 | 6,3 | 87,5 | -0,3 | 6,1 | 29,0 | 23,9 |
| 18 | 47,5% | 75% | Gly-3 EO-TA | 0,20 | 0,14 | 0,003 | ohne | 35,0 | 10,5 | 8,0 | 88,0 | -0,4 | 5,8 | 30,5 | 24,8 |

TMP-18 EO-TA bedeutet hierin das Triacrylat des 18-fach ethoxylierten Trimethylolpropans;

Gly-3 EO-TA bedeutet das Triacrylat des 3-fach ethoxylierten Glycerins.

5

Die in der Tabelle 1 angegebenen Vernetzer- und Initiatormengen beziehen sich auf die eingesetzte Monomermenge gerechnet als Acrylsäure (AS).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die (Meth)acrylatsalzeinheiten enthalten, durch radikalische Polymerisation von (Meth)acrylatsalz und gegebenenfalls anderen Monomeren in wässrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, dass man eine übersättigte wässrige Lösung von (Meth)acrylatsalz einsetzt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine übersättigte wässrige Lösung von (Meth)acrylatsalz einsetzt, die 40 bis 90 Mol-% (Meth)acrylatsalz und 10 bis 60 Mol-% (Meth)acrylsäure enthält.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die übersättigte wässrige Lösung von (Meth)acrylatsalz durch Herstellung einer zu mehr als 100 mol% neutralisierten ersten (Meth)acrylatsalzlösung auf unter 40 °C abgekühlt wird und anschließend (Meth)acrylsäure in einem kontinuierlichen Prozessschritt zugegeben und vor der vollständigen Ausfällung des entstehenden (Meth)acrylatsalzes einem Polymerisationsreaktor zugeführt und polymerisiert wird.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor für die Polymerisation ein kontinuierlicher Knetreaktor, ein Sprühpolymerisationsreaktor oder ein kontinuierliches Polymerisationsband ist.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als saures Monomer (Meth)acrylsäure eingesetzt wird, welche höchstens 2000 ppm Dimere und weniger als 150 ppm Hydrochinonmonomethylether enthält.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die übersättigte wässrige Lösung 0,001 bis 5 Mol-% eines oder mehrerer mindes-
30 tens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisenden Monomeren enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung der übersättigten wässrigen Monomerlösung festes, was-
35 serfreies (Meth)acrylatsalz einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man festes (Meth)acrylatsalz mit einem Wassergehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% zur Herstellung der übersättigten wässrigen Lösung einsetzt.
40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine übersättigte wässrige Lösung oder Dispersion von (Meth)acrylatsalz einge-

setzt wird, welche durch Neutralisation von (Meth)acrylsäure mit Lauge, Hydroxid, Carbonat oder Hydrogencarbonat erhalten wird.

10. 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylat und (Meth)acrylsäure Acrylat und Acrylsäure bedeutet.
- 5 11. 11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass (Meth)acrylatesalz Alkali(meth)acrylat, insbesondere Natrium(meth)acrylat bedeutet.
- 10 12. 12. (Meth)acrylateinheiten enthaltende Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 11.
- 15 13. 13. Verwendung von festem Salzen des (Meth)acrylat zur Herstellung von Polymeren durch Lösen des festen Salzes des (Meth)acrylats in Wasser zu einer übersättigten wässrigen Monomerlösung und Polymerisieren der Monomerlösung gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Monomeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000421

| | | |
|--|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F20/00 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 372 706 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD; NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 13 June 1990 (1990-06-13) the whole document ----- | 1-11,13 |
| E | FR 2 859 209 A (RHODIA CHIMIE) 4 March 2005 (2005-03-04) the whole document ----- | 1-11,13 |
| E | WO 2005/032498 A (RHODIA CHIMIE; CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE; MORVAN, M) 14 April 2005 (2005-04-14) the whole document ----- -/- | 1-11,13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> | | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the International search report | |
| 25 April 2005 | 23/05/2005 | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Rouault, Y | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/000421

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | JIAZENG S ET AL: "Poly methacrylate-plasticiser-salt blends as solid polymer electrolytes" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 40, no. 13, October 1995 (1995-10), pages 2301-2304, XP004019703 ISSN: 0013-4686 the whole document ----- | 1-11,13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/EP2005/000421**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. **12** Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see supplemental sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|--|
| International application No. PCT/EP2005/000421 |
|--|

Continuation of II.2

Claim: 12

The current claim 12 relates to a disproportionately large number of possible products, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is the method.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/000421

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|----|-------------------------|------------------|
| EP 0372706 | A 13-06-1990 | CA | 2001397 A1 | 28-04-1990 |
| | | CN | 1042346 A ,C | 23-05-1990 |
| | | CN | 1101355 A ,C | 12-04-1995 |
| | | DE | 68922191 D1 | 18-05-1995 |
| | | DE | 68922191 T2 | 24-08-1995 |
| | | EP | 0372706 A2 | 13-06-1990 |
| | | JP | 2011081 C | 02-02-1996 |
| | | JP | 2209906 A | 21-08-1990 |
| | | JP | 7049449 B | 31-05-1995 |
| | | KR | 9406449 B1 | 20-07-1994 |
| | | SU | 1836324 A3 | 23-08-1993 |
| | | US | 5338810 A | 16-08-1994 |
| | | US | 5210298 A | 11-05-1993 |
| FR 2859209 | A 04-03-2005 | FR | 2859209 A1 | 04-03-2005 |
| | | AU | 2003292304 A1 | 03-06-2004 |
| | | WO | 2004044023 A1 | 27-05-2004 |
| WO 2005032498 | A 14-04-2005 | WO | 2005032497 A2 | 14-04-2005 |
| | | WO | 2005032498 A2 | 14-04-2005 |